

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP04/4591 30.04.2004

BEST AVAILABLE COPY



REC'D 26 MAY 2004	
WIPO	PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 20 904.2

Anmeldetag: 9. Mai 2003

Anmelder/Inhaber: Cognis Deutschland GmbH & Co KG, Düsseldorf/DE

Bezeichnung: Startersysteme II

IPC: C 08 F 4/28

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 28. November 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Letang

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Patentanmeldung

Startersysteme II

C 2834

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Startersystem für die Polymerisation von ungesättigten Monomeren in nicht-wässrigen Lösungsmittel, vorzugsweise von Acrylaten und deren Derivaten. Weiterhin wird ein Polymerisationsverfahren und die Verwendung bestimmter Mischungen als Startersysteme beschrieben.

Die Polymerisation ungesättigter Monomere stellt eines der grundsätzlichen Reaktionstypen in der technischen Chemie dar und dient zur Herstellung einer Vielzahl von Zwischen- und Endprodukten. In der Regel werden die Monomere in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und im Falle radikalischer Reaktionen mit entsprechenden Radikalinitiatoren gestartet.

Derartige Reaktionen sind aus dem Stand der Technik bekannt. In der Regel wird Wasser als Lösungsmittel eingesetzt, sofern dies bei den gewünschten Monomeren möglich ist. In diesem Zusammenhang sei auf die Offenbarung der EP-A-778 290 verwiesen, die weitere allgemeine Angaben zu derartigen Reaktionen offenbart.

Im Bereich nicht-wässriger Systeme sind ebenfalls Polymerisationsreaktionen weit bekannt. Allerdings tritt bei der Polymerisation häufig ein Temperaturproblem auf. Die Exothermie der Polymerisationsreaktion reicht beispielsweise bei der Polymerisation von Acrylsäure aus, das System auf 250 °C und höher zu erwärmen. Selbst bei relativ schweren Stearylacrylat wird eine Erwärmung auf mehr als 50 °C verursacht. Die hohe Temperatur, die häufig schubweise anfällt und durch äußere Kühlung nicht hinreichend schnell abgeführt werden kann, führt zu einem unerwünscht starken Sieden des Reaktionsansatzes. Durch die ungleichmäßigen Reaktionsbedingungen kommt es zu einer geringeren Reproduzierbarkeit der Polymerenherstellung, wobei häufig unterschiedliche Monomere co-polymerisiert werden. Um dieses Problem technisch zu lösen, wird bislang in der Praxis das Monomer kontinuierlich nachdosiert und gleichzeitig die Reaktionstemperatur kontrolliert. Dies bedeutet einen erheblichen zeitlichen und technischen Aufwand. Es besteht daher schon seit

langem Bedarf, die Polymerisationsreaktion so starten zu können, dass die o.g. Nachteile vermieden werden können.

Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Polymerisation von Monomeren in nicht wässrigen Lösungsmitteln so zu gestalten, dass Exothermieschübe, die den Ansatz über den Siedepunkt darin enthaltener Komponenten wie Monomere und/oder Lösemittel erhitzen würden, vermieden und eine möglichst einfache Reaktionsführung ermöglicht wird.

Es wurde gefunden, dass durch Einsatz bestimmter Startersysteme die oben gestellte Aufgabe gelöst werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Startersystem für die Polymerisation ungesättigter Monomere in nicht wässrigen Medien, wobei die Startersysteme enthalten müssen mind. die Komponente a), eine Peroxid-Verbindung in Mengen von 0,02 bis 7 Gew.-%, b) organische Hydrazinderivate in Mengen von 0,005 bis 3 Gew.-% und schließlich c) Übergangsmetallionen in Mengen von 2 bis 1000 ppm. Die Mengenangaben beziehen sich in diesem Fall jeweils auf das Gesamtsystem aus Monomer, Lösungsmittel und Startersystem.

Prinzipiell sind ähnliche Systeme bereits aus dem Stand der Technik bekannt, wie beispielsweise der EP 0 550 087, die aber schäumbare und härtbare Polyesterzusammensetzungen beschreibt, welche neben einem flüssigen ungesättigten Polyesterharz noch ein monosubstituiertes Sulfonylhydrazin als Treibmittel für das Harz sowie mind. ein organisches Metallsalz als primären Promotor für das organische Peroxidhärtungsmittel enthalten müssen.

Im Gegensatz zur vorliegenden Erfindung geht die Lehre der EP-A-0 550 087 nicht von niedermolekularen Monomeren aus, sondern setzt ein ungesättigtes flüssiges Polyesterharz, also bereits ein Polymer für die Reaktion ein. Weiterhin offenbart die Schrift keine Lösungspolymerisation, bei dem die Monomere zunächst gelöst und dann zur Reaktion gebracht werden.

Das erfindungsgemäße Startersystem enthält zunächst zwingend eine Peroxidverbindung a), die während der Reaktion Radikale freisetzt, welche in bekannter Weise die eigentliche Polymerisationsreaktion in Gang setzen. Geeignete Peroxide sind beispielsweise gesättigte

aliphatische Hydroperoxide, olefinische Hydroperoxide, Arylalkylhydroperoxide, Hydroperoxide von cycloaliphatischen und hetrocyclischen organischen Molekülen, Dialkylperoxide, Hydroxyalkylperoxide, Polyalkylenperoxide, Peroxyacetale, Methylhydroperoxide, Ethylhydroperoxid, ter.-Butylhydroperoxide, dimeres Benzaldehydperoxide, dimeres Benzophenonperoxide, dimeres Acetonperoxid und Methylethylketonhydroperoxid. Besonders bevorzugt sind allerdings als Komponente a) Methylethylketonperoxid und besonders das Cumolhydroperoxid.

Die Peroxidverbindungen a) sind in Mengen von 0,02 bis 7 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtansatz enthalten, wobei vorzugsweise Mengen im Bereich von 0,1 bis 1 Gew.-% ausgewählt sind.

Es ist dem Fachmann bekannt, dass die oben aufgeführten Peroxide in der Regel nicht als Reinsubstanzen erhältlich sind sondern sich in unterschiedlichen Formulierungen im Handel befinden. Vorzugsweise werden sie in geeigneten organischen Lösungsmitteln gelöst und kommen dann als mehr oder weniger konzentrierte Mittel auf den Markt. Die vorzugsweise eingesetzten Peroxide sind Alkyloxyperoxide, wie oben beschrieben, sowie insbesondere das Cumolhydroperoxid, wobei vorzugsweise solche Substanzen ausgewählt sind, die in der Regel bereits bei 15 °C, vorzugsweise aber bei 20 bis 50 °C aktiviert werden können und so die eigentliche Polymerisationsreaktion starten.

Neben der Komponente a) enthält das Startersystem zwingend ein organisches Hydrazinderivat in Mengen von 0,005 bis 3 Gew.-%. Die Komponente b) dient als Polymerisationsbeschleuniger, wobei unter organischen Hydrazinderivaten vorzugsweise Verbindungen der allgemeinen Formel $R^1-NH-NH-CO-R^2$ verstanden werden, in der R^1 Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkenyl, Cycloalkenyl sowie R^2 Wasserstoff Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Cycloalkenyl, Aryl, Alkoxy, Aryloxy, Carbonyl, einer Aminogruppe oder einen mit Schwefel substituierten Arylrest bedeuten.

Besonders geeignet sind weiterhin insbesondere Verbindungen der Formel $RSO_2-NH-NH_2$, wobei R ein Hydrocarbylradikal, ausgewählt aus den Gruppen C_1-C_{12} Alkyl, C_5-C_6 , Cycloalkyl, C_7-C_{10} Arylalkyl, Phenyl-, Naphtyl- oder substituierter Phenylrest sein kann.

Besonders vorteilhaft sind Sulfonylhydrazide, in denen R für einen C₂-C₄ Alkyl-, Benzyl- oder Phenylrest, ggf. substituiert mit Chlor oder C₁-C₁₂ Alkyl steht.

Beispiele für geeignete Sulfonylhydrazide sind Methansulfonylhydrazid, Methansulfonylhydrazid, Propansulfonylhydrazid, N-Butansulfonylhydrazid, sek.-Butansulfonylhydrazid, tert.-Butansulfonylhydrazid, Isobutansulfonylhydrazid, Pentansulfonylhydrazid, Hexansulfonylhydrazid, Heptansulfonylhydrazid, Octansulfonylhydrazid, Nonansulfonylhydrazid, Decansulfonylhydrazid, Dodecanolsulfonylhydrazid, Cyclopentansulfonylhydrazid, Cyclohexansulfonylhydrazid, Benzensulfonylhydrazid, Naphtalensulfonylhydrazid, Toluolsulfonylhydrazid, Ethylbenzylsulfonylhydrazid, Dimethylbenzolsulfonylhydrazid, Butylbenzolsulfonylhydrazid, Hexylbenzolsulfonylhydrazid, Octylbenzolsulfonylhydrazid, Decylbenzolsulfonylhydrazid, Ethoxybenzolsulfonylhydrazide und andere dem Fachmann bekannte Verbindungen aus dieser Klasse. Besonders bevorzugt ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung Acetylphenylhydrazid oder Toluolsulfonsäurehydrazid als Komponente b) in den Startersystemen auszuwählen.

Die Komponente b) ist vorzugsweise in Mengen von 0,03 bis 0,3 Gew.-% im Startersystem enthalten.

Als weitere zwingende Komponente c) werden Übergangsmetallionen in Mengen von 1 bis 1000 ppm eingesetzt. Bevorzugte Ionen stammen vom Kupfer, Vanadium, Molybdän, Kobalt oder Eisen ab. Besonders bevorzugt ist es, die Ionen in Form ihrer organischen Anionen, vorzugsweise die Salze organischer Säuren einzusetzen, wobei geeignete organische Säuren in diesem Zusammenhang 2 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten und ausgewählt sind aus der Gruppe Essigsäure, Propionsäure, 2-Ethylhexansäure, Hexansäure, Octansäure, Ölsäure, Oleinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Naphtalinsäure. Weiterhin sind Komplexe derartiger Salze mit Acetoaceton geeignet.

Ganz besonders bevorzugt ist der Einsatz von Kupfersalzen als Komponente c), wobei dieses vorzugsweise in Form eines Kupfernaphtenats eingesetzt werden sollte. Bevorzugte Mengen bezüglich der Komponente c) sind 3 bis 15 ppm Kupferionen.

Als nicht wässriges Lösungsmittel für die erfindungsgemäßen Polymerisationsreaktionen eignen sich vorzugsweise flüssige Kohlenwasserstoffe, insbesondere flüssige aromatische Kohlenwasserstoffe und ganz besonders Toluol oder Xylol. Es können aber auch Mischungen derartiger Lösungsmittel mit anderen Kohlenwasserstoffen, wie sie beispielsweise von der Firma Exxon unter der Marke Solvesso® vertrieben werden, im Rahmen der vorliegenden technischen Lehre eingesetzt werden.

Die vorliegende Reaktion betrifft die Umsetzung von bestimmten ungesättigten Monomeren im Sinne einer radikalischen Polymerisation. Die Monomere sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Acrylsäure und deren Derivate sowie Styrol. Zur Gruppe der Acrylsäure und deren Derivate zählt auch die Methacrylsäure, Methacrylsäureester und weitere derartige Substanzen. Es ist auch möglich, mehrfach ungesättigte Monomere einzusetzen, besonders bevorzugt ist aber die Verwendung des vorliegenden Startersystems zur Polymerisation einfach ungesättigter Monomere.

Die Verwendung von ungesättigten Harzen, wie im Falle der oben zitierten EP-A-0 550 087 ist von der vorliegenden technischen Lehre ausgeschlossen.

Die eigentliche Polymerisation erfolgt, wie dem Fachmann bekannt, zunächst durch Lösen der Monomere in dem nicht wässrigen Lösungsmittel und anschließenden Zusatz des Startersystems. Im Rahmen der vorliegenden technischen Lehre ist es möglich, sowohl den Monomeren als auch dem Startersystem Toluol zuzusetzen und so auf die aufwendige und teure Nachdosierung zu verzichten. Aufgrund der besonderen Eigenschaften des erfindungsgemäßen Startersystems erhöht sich die Temperatur beim Start der Polymerisationsreaktion auf max. 80 °C oder darunter, vorzugsweise sogar auf unter 70 °C. Sie bleibt jedenfalls unter dem Siedepunkt des verwendeten Lösemittels und der eingesetzten Monomeren, wodurch eine aufwändige Rückflusskühlung zur Kondensation der ansonsten gebildeten Dämpfe unterbleiben kann.

In diesem Startersystem und im Verfahren zur Polymerisation von ungesättigten Monomeren, wobei man die oben beschriebenen Startersysteme einsetzt, betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung von Mischungen der Komponenten a) bis c), wie oben beschrieben,

zum Starten von Polymerisationsreaktionen ungesättigter Monomere und nicht wässrigen Lösungsmittel.

Das hier beschriebene Verfahren ermöglicht es einfach und reproduzierbar, Polymerisate ungesättigter Monomere herzustellen. Die Nachteile, wie oben beschrieben, treten in der Regel nicht auf.

Die erfindungsgemäß hergestellten Polymere, insbesondere auf Basis von Acrylsäure und dessen Derivaten eignen sich für eine Vielzahl technischer Anwendungsgebiete. Schätzungsweise können Sie als Prozeßchemikalien im Bereich Oilfield und Mining eingesetzt werden.

Beispiel

500 g Behenylacrylat (Acrylate 22-45 der Firma Cognis) wurden bei 65 °C aufgeschmolzen und mit 120 g Toluol versetzt. Unter Überleiten eines leichten Stickstoffstroms wurde die Mischung auf 35°C abgekühlt. Unter Rühren wurden nacheinander 1,3 g Acetylphenylhydrazid, 3,8 g Cumolhydroperoxid (CUHP-80; 80%ig in Cumol; Peroxid-Chemie) sowie 0,4 g einer 1%igen Lösung von "Soligen Kupfer 8" der Firma Borchers (Kupfernaphtenat gelöst in Testbenzin; Kupfergehalt: 8%) in Toluol zugegeben. Die Ansatztemperatur steigt innerhalb von wenigen Minuten auf ca. 70°C. Nach Beendigung des Temperaturanstieges wurde der Ansatz auf 80°C erhitzt und noch für eine weitere Stunde bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wurde abgekühlt und das Polymerisat in an sich üblicher Weise erhalten.

Der Steigschmelzpunkt der erhaltenen Polymerenlösung nach der DGF-Einheitmethode C-IV 3a (52), beträgt 32 °C. Ihre Brookfieldviskosität, gemessen bei 50 ° mit RVT-Spindel 4 bei 20 UpM beträgt 600 mPas.

Patentansprüche

1. Startersystem für die Polymerisation ungesättigter Monomere in nicht-wässrigen Medien, enthaltend mindestens
 - a) Peroxid-Verbindungen in Mengen von 0,02 bis 7 Gew.-%
 - b) organische Hydrazin-Derivate in Mengen von 0,005 bis 3 Gew.-%
 - c) Übergangsmetallionen in Mengen von 1 bis 1000 ppmmit der Maßgabe, daß sich die Gewichtsangaben auf den gesamten Ansatz, d.h. Monomere, nicht-wässriges Medium und Startersystem beziehen.
2. Startersystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Peroxidverbindungen ausgewählt sind aus der Gruppe der Methylethylketonperoxide und Cumolhydroperoxide.
3. Startersystem nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente a) in Mengen von 0,1 bis 1 Gew.-% enthalten ist.
4. Startersystem nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß, die Komponente b) ausgewählt ist aus der Gruppe Acetylphenylhydrazid oder Toluolsulfonsäurehydrazid.
5. Startersystem nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente b) in Mengen von 0,03 bis 0,3 Gew.-% enthalten ist.
6. Startersystem nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente c) ausgewählt ist aus den Ionen von Kupfer, Vanadium, Molybdän, Kobalt oder Eisen.
7. Startersystem nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente c) Kupferionen ausgewählt sind.
8. Startersystem nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als nicht-wässriges Lösungsmittel ein aromatischer Kohlenwasserstoff, vorzugsweise Toluöl oder Xylol ausgewählt sind.

9. Startersystem nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Monomere Acrylsäure, Meth(acryl)säure und deren Derivate ausgewählt sind.
10. Verfahren zu Polymerisation von ungesättigten Monomeren, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomeren in einem nicht-wässrigen Lösungsmittel gelöst, die Temperatur anschließend auf weniger als 80 °C, vorzugsweise weniger als 70 °C angehoben, mit einem Startersystem nach Anspruch 1 versetzt und die Reaktion so gestartet wird.
11. Verwendung von Mischungen wie in Anspruch 1 beschrieben zum Starten von Polymerisationsreaktionen von ungesättigten Monomeren in nicht-wässrigen Lösungsmittel.

Zusammenfassung

Beschrieben werden Startersysteme für die Polymerisation ungesättigter Monomere in nicht wässrigen Medien, die mindestens enthalten

- a) Peroxid-Verbindungen in Mengen von 0,02 bis 7 Gew.-%
- b) organische Hydrazin-Derivate in Mengen von 0,005 bis 3 Gew.-%
- c) Übergangsmetallionen in Mengen von 1 bis 1000 ppm

mit der Maßgabe, dass sich die Gewichtsangaben auf den gesamten Ansatz, d.h. Monomere, nicht-wässriges Medium und Startersystem beziehen.

C2520A.DOC

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.